

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
24 novembre 2005 (24.11.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/111101 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08F 220/02, B32B 27/00

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/000606

(22) Date de dépôt international : 14 mars 2005 (14.03.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
04290974.7 13 avril 2004 (13.04.2004) EP

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **NOVA-CEL** [FR/FR]; 27, rue du Dr Emile Bataille, F-76250 Deville-Les-Rouen (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **COUTEY, Catherine** [FR/FR]; 1, impasse des Forrières, F-76770 Houpeville (FR). **LEDDET, Claire** [FR/FR]; 5, rue Damiette, F-76000 Rouen (FR). **MASSON, Jean-Loup** [FR/FR]; 21, allée du Cranquillier, F-76230 Bois-Guil-laume (FR).

(74) Mandataires : **HUBERT, Philippe** etc.; Cabinet Beau De Lomenie, 158, rue de l'Université, F-75340 Paris Cedex 07 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE TAPE AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) Titre : FILM ADHESIF SENSIBLE A LA PRESSION, ET SON PROCEDE DE FABRICATION.

(57) Abstract: The invention relates to a pressure-sensitive adhesive film, obtained by application of an adhesive layer made from an aqueous acrylic dispersion to a polyolefin-based support layer. The invention further relates to the coating method for production of said film. Said film is suitable for the protection of vehicle chassis.

(57) Abrégé : L'invention concerne un film adhésif sensible à la pression obtenu par enduction d'une couche adhésive à base d'une dispersion acrylique aqueuse sur une couche support à base de polyoléfine. Elle concerne également le procédé d'enduction permettant l'obtention de ce film. Ce film est adapté à la protection des carrosseries automobiles.

WO 2005/111101 A1

Film adhésif sensible à la pression, et son procédé de fabrication

L'invention concerne un film adhésif sensible à la pression, et son procédé de fabrication.

5 L'invention trouve application dans le domaine de la protection des carrosseries automobiles.

Les carrosseries automobiles, fraîchement laquées, doivent être protégées, notamment au moyen d'un film de protection, contre les salissures et les dommages occasionnés au cours de l'assemblage, du transport ou du stockage du véhicule.

10 Le film de protection peut être appliqué sur les carrosseries à l'aide d'une machine de pose ou à la main, mais quel que soit le mode d'application, les surfaces n'étant pas planes, il y a toujours des bulles d'air ou d'humidité entre la laque et le film. Ces conditions spécifiques de pose, ajoutées à une exposition naturelle prolongée et en particulier à une exposition à des températures élevées, conduisent, après décollement du film, à la présence de marques à l'emplacement de la périphérie des
15 bulles.

Le marché automobile exige aujourd'hui de minimiser la quantité et/ou la taille de ces marques, voire même que celles-ci disparaissent après une période d'exposition naturelle.

Il n'existe pas de méthode standard pour quantifier ce marquage. Cependant, les
20 laques appliquées aux carrosseries automobiles présentent une rugosité de surface qui, en deux dimensions, peut être modélisée par une superposition de sinusoïdes d'amplitudes et de longueurs d'onde différentes. L'état de rugosité est généralement caractérisé par une amplitude fondamentale H_0 et par une longueur d'onde fondamentale L_0 , comme représenté à la figure 1.

25 Les marques sont dues à une déformation de la laque. Elles présentent un profil, en deux dimensions, qui peut être modélisé par une courbe caractérisée par une amplitude H et une largeur L comme le montre la figure 2. Les valeurs H et L peuvent être mesurées par profilométrie tactile. D'une façon générale, ces marques restent invisibles pour un observateur tant que la valeur L est supérieure ou égale à $L_0 -$
30 $0,15 \text{ mm}$ et que la valeur H est inférieure ou égale à $H_0 + 0,15 \mu\text{m}$ (La valeur de résolution de l'oeil humain à une distance de 30 cm est d'environ 0,1 mm). Ces valeurs sont telles que le contraste entre la marque et la laque est minimisé.

Les films de protection actuellement utilisés comportent une couche support et une couche adhésive formée sur celle-ci, si elle est enduite, via une phase solvant. Par
35 exemple, la demande de brevet EP-A-0 519 278 décrit un film obtenu par enduction d'un caoutchouc en phase solvant sur une couche support en polyoléfine, le module de l'adhésif étant compris entre 2.10^4 et 70.10^4 Pa à 60°C . Le brevet US 5 925 456 décrit

un film obtenu, soit par enduction d'un mélange à base d'EVA en phase solvant sur support en polyoléfine, soit par coextrusion, et dont la couche adhésive a un angle de perte $\tan \delta$ compris entre 0,6 et 1,0 mesuré à 60°C et 10^{-2} Hz, et entre 0,4 et 0,7 mesuré à 60°C et 10 Hz.

5 Ces films présentent un taux de marques tolérable pour le marché automobile, mais, s'ils nécessitent l'utilisation de produits en phase solvant, ils ne sont pas satisfaisants sur le plan environnemental.

On connaît par ailleurs d'après la demande de brevet EP-A-0 826 542 un film de protection de fenêtres de véhicules automobiles, dont la couche adhésive, de type
10 polyuréthane, présente un faible niveau adhésif. La demande de brevet WO 01/96 489, décrit un film de protection dont la partie adhésive, enduite sur une couche support, est à base de polyuréthane réticulé. Cette couche adhésive est caractérisée par un angle de perte $\tan \delta$ augmentant rapidement de 10^{-1} à 10^2 rad/sec à température ambiante ou ne variant pas. Toutefois, les propriétés de ce film de protection ne
15 permettent pas d'éviter la présence de marques ou de résidus en surface d'une laque automobile après déprotection. De plus, le niveau adhésif du film est trop faible par rapport à celui demandé par le marché.

Il a maintenant été découvert, et c'est le fondement de l'invention, qu'une dispersion aqueuse acrylique particulière associée à un système réticulant incorporable
20 en phase aqueuse permet de préparer des films de protection pour carrosseries automobiles, qui ne présentent pas les inconvénients mentionnés ci-dessus (marques, faible niveau adhésif, utilisation de solvant), et pas de report d'adhésif prématuré après exposition naturelle (par exemple 6 mois en Floride). Ces films peuvent protéger par exemple des laques de type acrylique-mélatamine, alkyde-mélatamine, polyuréthane
25 ou autres, ces laques pouvant être de type mono- ou bicomposant (1K ou 2K).

Ainsi, selon un premier aspect, l'invention a pour objet un film adhésif sensible à la pression particulièrement adapté à la protection des carrosseries automobiles.

Ce film adhésif sensible à la pression est obtenu par enduction sur une couche support d'un mélange contenant :

- 30
- 100 parties en poids d'une dispersion acrylique aqueuse obtenue par polymérisation en émulsion d'un mélange de monomères comprenant 40 à 70% en poids d'acrylate de 2-éthylhexyle, 20 à 40% en poids d'acrylate d'éthyle, 5 à 15% en poids d'acétate de vinyle, 0 à 8% en poids de styrène et 2 à 5% en poids de monomère(s) porteur(s) d'au moins un groupe carboxylique ;
 - 35 • 0,05 à 30 parties en poids, de préférence 0,1 à 15,5 parties en poids, d'un système réticulant incorporable en phase aqueuse ; et
 - 0 à 5 parties en poids d'un ou plusieurs agent(s) anti- vieillissement.

Bien évidemment, la somme des différents constituants de la dispersion acrylique est égale à 100%.

Le monomère porteur du ou des groupes carboxylique(s) est avantageusement choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'acide fumarique, l'acide maléique et les dérivés de ces acides, l'acide acrylique et/ou méthacrylique étant préférés.

Avantageusement, la taille moyenne des particules de la dispersion acrylique aqueuse est inférieure à 500 nm, de préférence inférieure à 200 nm.

Cette dispersion acrylique aqueuse peut être obtenue par un procédé classique de polymérisation en émulsion, par exemple selon le procédé décrit dans la demande de brevet EP 1378527 A1 incorporée par référence dans la présente demande.

A titre d'exemple particulièrement préféré d'une telle dispersion, on peut citer le produit actuellement commercialisé sous la dénomination Acronal® DS3559 (BASF). Ce produit présente notamment les caractéristiques physico-chimiques suivantes :

- Taux de solide = 52 +/- 1 %
- Densité = 1,05 g/cm³ environ
- pH entre 5,0 et 6,5
- Viscosité à 23°C (DIN 53211) = 17 à 20 s
- Tg ≈ - 30°C

Le système réticulant utilisé pour préparer le mélange adhésif destiné à enduire la couche support est avantageusement constitué d'un ou plusieurs agent(s) réticulant(s) choisi(s) parmi les réticulants de type isocyanate aliphatique ou alicyclique, les réticulants de type aziridine, les réticulants de type carbodiimide et les réticulants de type époxy.

Ce système réticulant doit être compatibilisable avec la phase aqueuse de la dispersion acrylique.

Selon différents modes de réalisation préférés de l'invention, le système réticulant précité est constitué :

- soit d'un isocyanate utilisé en une quantité de 0,5 à 30 parties en poids, de préférence de 1 à 15 parties en poids ;
- soit d'une aziridine utilisée en une quantité de 0,05 à 3 parties en poids, de préférence de 0,1 à 1,5 parties en poids ;
- soit d'un carbodiimide utilisé en une quantité de 0,1 à 30 parties en poids, de préférence de 0,1 à 15 parties en poids ;
- soit d'un époxy utilisé en une quantité de 0,1 à 6 parties en poids, de préférence de 0,2 à 3 parties en poids ;

-soit d'un mélange d'une aziridine utilisée en une quantité de 0,05 à 0,5 parties en poids et d'un isocyanate utilisé en une quantité de 1 à 15 parties en poids.

A titre d'exemples de réticulants isocyanates aliphatiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de l'invention, on peut citer les diisocyanates aliphatiques, comme l'hexaméthylène diisocyanate, les trimères de ces diisocyanates, et les triisocyanates aliphatiques, ainsi que les polymères issus de ces monomères homo- ou copolymérisés, ou issus de l'addition d'un polyol ou d'une polyamine avec un ou plusieurs de ces monomères, le polyol ou la polyamine pouvant être un polyéther, un polyester, un polycarbonate, ou un polyacrylate.

10 A titre d'exemples de réticulants isocyanates alicycliques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de l'invention, on peut citer les diisocyanates alicycliques, comme le 3-isocyanatométhyl-3,5,5-triméthylcyclohexyl isocyanate (plus connu sous le nom d'isophorone diisocyanate ou IPDI) ou le diphénylméthane diisocyanate hydrogéné, et les trimères de ces diisocyanates, et les triisocyanates alicycliques, ainsi que les polymères issus de ces monomères homo- ou copolymérisés, ou issus de l'addition d'un polyol ou d'une polyamine avec un ou plusieurs de ces monomères, le polyol ou la polyamine pouvant être un polyéther, un polyester, un polycarbonate, ou un polyacrylate.

20 A titre d'exemples de réticulants aziridines susceptibles d'être utilisés dans le cadre de l'invention, on peut citer le triméthylol propane tris(3-aziridiny propionate), le triméthylol propane tris(3(2-méthyl-aziridiny)-propionate), le triméthylol propane tris[2-aziridiny butyrate], le triméthylolpropane-tris-(β -(N-aziridiny)propionate, le tris(1-aziridiny)phosphine oxyde, le tris(2-méthyl-1-aziridiny)phosphine oxyde, le pentaérythritol tris-3-(1-aziridiny propionate), le pentaérythritol-tris-(β -(N-aziridiny)propionate, et le pentaérythritol tétrakis-3-(1-aziridiny propionate).

A titre d'exemples de réticulants carbodiimides susceptibles d'être utilisés dans le cadre de l'invention, on peut citer le 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl) carbodiimide, le 1-(3-diméthylaminopropyl)-3-éthylcarbodiimide, le 1,3 dicyclohexyl carbodiimide, le N-cyclohexyl-N'-(méthylpolystyrène)carbodiimide, et les sels de ces composés.

30 A titre d'exemples de réticulants époxy susceptibles d'être utilisés dans le cadre de l'invention, on peut citer les oxazolines et acryloxazolines.

Le mélange adhésif précité peut comprendre de 0 à 5 parties en poids, et de préférence de 0 à 3 parties en poids, d'un ou plusieurs agent(s) anti-vieillessement.

35 Les agents anti-vieillessement susceptibles d'être utilisés dans le cadre de l'invention sont choisis avantageusement parmi les agents anti-oxydants primaires ou secondaires, les amines à encombrement stérique ou HALS (Hindered Amine Light

Stabilizers). Il est possible d'utiliser plusieurs agents du même type, ou bien un mélange d'agents de types différents.

Les agents anti-oxydants primaires préviennent la dégradation du matériau en absorbant les radicaux libres formés sous l'action de la chaleur. Les agents anti-oxydants secondaires empêchent la dégradation du matériau en absorbant les hydroperoxydes formés dans le milieu par réaction de radicaux peroxydes avec le polymère.

A titre d'exemples d'agents anti-oxydants susceptibles d'être utilisés dans le cadre de l'invention, on peut citer les anti-oxydants phénoliques (Irganox® 1010, 1135 de Ciba Specialty Chemicals), aminiques (Irganox® 5057), les phosphites (Irgafos® 168) et les thioéthers.

Les amines à encombrement stérique ou HALS (Hindered Amine Light Stabilization) empêchent la dégradation du matériau en absorbant les radicaux libres et les hydroperoxydes formés dans le milieu sous l'action d'un rayonnement UV.

A titre d'exemples d'amines à encombrement stérique susceptibles d'être utilisées dans le cadre de l'invention, on peut citer les produits commercialisés sous les dénominations Chimassorb® 2020, Tinuvin® 783, 770 et 765.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le mélange adhésif précité contient un mélange d'agent anti-oxydant et d'amine à encombrement stérique (HALS) en tant qu'agents anti-vieillessement.

Le mélange adhésif peut également contenir un ou plusieurs additifs tels que des agents anti-bloquant, des agents absorbeurs UV, des agents plastifiants, des agents mouillants, des agents anti-mousse, des agents d'étalement, des résines tackifiantes, des matières, hors celles citées précédemment, permettant d'ajuster le niveau adhésif.

Les résines tackifiantes susceptibles d'être utilisées dans le cadre de l'invention sont bien connues de l'homme du métier et peuvent être choisies notamment parmi les résines de colophane, les résines terpène-phénol, et les résines obtenues à partir de nappes pétrolières en C₅, (C₅)₂ et/ou C₉ qui peuvent ensuite être partiellement ou totalement hydrogénées. Ces résines ont avantageusement une température de ramollissement, mesurée selon la méthode « Ring and Ball » (norme ASTM E 28), inférieure ou égale à 140°C, généralement comprise dans la gamme de 75 à 140°C, de préférence dans la gamme de 75 à 125°C. A titre d'exemple, on peut citer les produits commercialisés sous la dénomination Escorez® (Exxon), Sylvares® (Arizona), Permalyn® (Eastman).

Ces additifs sont généralement présents en une quantité comprise dans la gamme de 0,1 à 10 % en poids, par rapport au poids de la couche adhésive.

L'épaisseur de la couche adhésive formée à partir du mélange précité est généralement comprise entre 5 et 30 microns, de préférence entre 5 et 25 microns, de préférence encore entre 8 et 20 microns.

La couche support du film adhésif sensible à la pression selon l'invention est à base de polyoléfine(s). Cette couche support peut être du type monocouche ou du type multicouches, de préférence de type tricouches.

A titre d'exemples de polyoléfines susceptibles d'être utilisées dans chaque couche de la couche support, on peut citer les polyéthylènes radicalaires (PE) ; les PE linéaires moyenne, basse ou très basse densité ; les polypropylènes (PP) ; les copolymères d'éthylène et de propylène (EPM) ; et les mélanges de ces composés.

L'expression « mélange de ces composés » inclut au sens de la présente invention un mélange de plusieurs polymères du même type, ou d'un ou plusieurs polymères d'un premier type avec un ou plusieurs polymères d'un ou plusieurs autres types.

Le PE radicalaire peut être indifféremment basse densité ($0,910 \leq d \leq 0,925$) ; moyenne densité ($0,925 < d \leq 0,940$) ; ou haute densité ($0,940 < d \leq 0,960$).

Les PE linéaires sont des copolymères d'éthylène et d'un monomère oléfinique en C_3-C_8 , tel que le propène, le butène, l'hexène, le méthylpentène ou l'octène. Avantageusement, on utilise des PE linéaires basse ou très basse densité, c'est-à-dire avec une densité, mesurée selon la norme ASTM D 1505, comprise dans la gamme de 0,850 à 0,936.

Le PP possède avantageusement une densité, mesurée selon la norme ASTM D 1505, comprise dans la gamme de 0,890 à 0,910.

Les EPM ont de préférence une densité, mesurée selon la norme ASTM D 1505, comprise dans la gamme de 0,84 à 0,90 et avantageusement un taux de propylène compris dans la gamme de 25 à 60 % en poids.

La couche support peut également contenir une ou plusieurs polyoléfine(s) destinée(s) à augmenter l'accrochage de la couche adhésive et de la couche support.

A titre d'exemples de polyoléfines destinées à augmenter l'accrochage de la couche adhésive et de la couche support, on peut citer les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA), les copolymères d'éthylène et de dérivé acrylique (EDA), ou les mélanges de ces composés.

Conformément à l'invention, les EVA ont un taux d'acétate de vinyle (VA) inférieur ou égal à 80 % en poids, de préférence inférieur ou égal à 30 % en poids. Ces EVA ont avantageusement un indice de fluidité, mesuré selon la norme ASTM 1238, compris dans la gamme de 0,1 à 40, de préférence dans la gamme de 0,1 à 10 dg/min.

Les EDA ont de préférence un taux de dérivé acrylique, tel que par exemple l'acrylate de butyle et/ou l'acide (méth)acrylique, inférieur ou égal à 40 % en poids. Ces EDA ont avantageusement un indice de fluidité, mesuré selon la norme ASTM 1238, compris dans la gamme de 0,1 à 40, de préférence dans la gamme de 0,1 à 10 dg/min.

La couche support peut également contenir un ou plusieurs additifs tels que des agents glissants, des agents d'aide à l'extrusion (« processing aid »), des agents de matage, des colorants, des agents anti-vieillessement, des absorbeurs UV, des agents anti-bloquants. Lorsque la couche support est du type multicouches, chacune des couches peut contenir lesdits additifs.

Ces additifs sont généralement présents en une quantité comprise dans la gamme de 0,1 à 25 % en poids, par rapport au poids de la couche support.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, la couche support est de type tricouches.

La couche centrale comprend entre 50 et 90 %, de préférence entre 75 et 85 % de copolymère d'éthylène et de polypropylène, entre 5 et 30 %, de préférence entre 5 et 15% de polyéthylène basse densité linéaire, entre 1 et 10%, de préférence entre 1 et 5% de polyéthylène basse densité radicalaire, entre 0 et 15%, de préférence entre 5 et 10 % de pigment blanc de dioxyde de titane, entre 0 et 5%, de préférence entre 0,05 et 3% d'agent anti-bloquant, entre 0 et 5%, de préférence entre 0,01 et 3% d'agent d'aide à l'extrusion de type élastomère fluoré, entre 0 et 5%, de préférence entre 1 et 3% d'agent anti-vieillessement et/ou d'agent absorbeur UV.

La couche externe comprend entre 50 et 90%, de préférence entre 70 et 80 % de polyéthylène basse densité radicalaire, entre 0 et 40 %, de préférence entre 10 et 30% de polyéthylène basse densité linéaire, entre 0 et 15%, de préférence entre 5 et 10 % de pigment blanc de dioxyde de titane, entre 0 et 5%, de préférence entre 0,05 et 3% d'agent anti-bloquant, entre 0 et 5%, de préférence entre 0,01 et 3% d'agent d'aide à l'extrusion de type élastomère fluoré, entre 0 et 5%, de préférence entre 1 et 3% d'agent anti-vieillessement et/ ou d'agent absorbeur UV.

La couche en contact avec la couche adhésive comprend entre 60 et 90 %, de préférence entre 70 et 80 % de polyéthylène basse densité radicalaire, entre 0 et 40 %, de préférence entre 20 et 30% de polyéthylène basse densité linéaire, entre 0 et 15%, de préférence entre 5 et 10 % de pigment blanc de dioxyde de titane, entre 0 et 5%, de préférence entre 0,05 et 3% d'agent anti-bloquant, entre 0 et 5%, de préférence entre 0,01 et 3% d'agent d'aide à l'extrusion de type élastomère fluoré, entre 0 et 5%, de préférence entre 1 et 3% d'agent anti-vieillessement et/ ou d'agent absorbeur UV.

Les épaisseurs de couche sont comprises entre 10 et 30 % de l'épaisseur totale pour la couche externe, entre 10 et 30 % de l'épaisseur totale pour la couche en contact avec l'adhésif, et entre 40 et 80% de l'épaisseur totale pour la couche centrale.

La couche support est obtenue par (co-)extrusion de la ou des polyoléfine(s) et des additifs éventuellement présents, et traitée Corona ou Plasma.

Son épaisseur est généralement comprise entre 10 et 100 microns, de préférence entre 35 et 70 microns, de préférence encore entre 40 et 60 microns.

Selon un mode de réalisation particulier, le film adhésif conforme à l'invention comprend de l'autre côté de la couche support (c'est-à-dire du côté qui n'est pas en contact avec la couche adhésive) une couche de protection avantageusement anti-adhérente. Une telle couche de protection est bien connue de l'homme du métier.

Le film adhésif sensible à la pression conforme à l'invention est obtenu par enduction de la couche support avec le mélange adhésif précité, selon des techniques bien connues de l'homme du métier.

Selon un second aspect, l'invention a pour objet un procédé de fabrication d'un film adhésif sensible à la pression adapté à la protection des carrosseries automobiles, caractérisé en ce qu'il comprend l'enduction sur une couche support d'un mélange contenant :

- 100 parties en poids d'une dispersion acrylique aqueuse obtenue par polymérisation en émulsion à partir d'un mélange de monomères comprenant 40 à 70% en poids d'acrylate de 2-éthylhexyle, 20 à 40% en poids d'acrylate d'éthyle, 5 à 15% en poids d'acétate de vinyle, 0 à 8% en poids de styrène et 2 à 5% en poids de monomère(s) porteur(s) d'au moins un groupe carboxylique, et
 - 0,05 à 30 parties en poids, de préférence 0,1 à 15,5 parties en poids, d'un système réticulant incorporable en phase aqueuse ; et
 - 0 à 5 parties en poids d'un ou plusieurs agent(s) anti- vieillissement
- dans des conditions d'enduction permettant l'obtention d'une couche adhésive enduite présentant une épaisseur comprise entre 5 et 30 microns et un taux d'humidité résiduelle comprise entre 0,001 et 1 % en poids.

Selon une caractéristique particulière, l'enduction précitée comprend une étape de séchage réalisée à une température de four comprise entre 50 et 95 °C et une durée de passage du film comprise entre 1 et 30 secondes, permettant ainsi d'atteindre l'épaisseur et le taux d'humidité précités.

D'une façon générale, le film ainsi obtenu présente un niveau adhésif, mesuré par une force de décollement (pelage 180°, vitesse de pelage = 300 mm/min, mesure à température ambiante), compris entre 40 et 350 cN/cm. Après des tests en température, humidité ou UV, ou combinant ces contraintes (par exemple 14 jours de

cycle (6 heures à 23°C et 100% d'humidité relative, puis 6 heures à 40°C et 100% d'humidité relative)), le niveau adhésif est compris entre 40 et 500 cN/cm et les surfaces déprotégées présentent un taux de marques ou résidus d'adhésif acceptable pour le marché automobile.

- 5 Selon un troisième aspect, l'invention a pour objet l'utilisation du film adhésif sensible à la pression tel que défini ci-dessus, pour la protection des carrosseries automobiles.

 Selon un autre aspect, l'invention a pour cible les carrosseries automobiles protégées par ledit film adhésif sensible à la pression.

- 10 L'invention est illustrée par les exemples ci-après, donnés à titre purement indicatif.

Exemple 1

- 15 Une composition adhésive est préparée en mélangeant 100 parties en poids de dispersion acrylique (Acronal® DS3559) et 3 parties en poids de réticulant isocyanate (Vestanat® IPDI (Degussa)), de sorte à obtenir un extrait sec de 50% pour la composition. Le réticulant isocyanate est introduit dans la dispersion sous forme de prémélange à 25% dans l'acétate d'éthyle.

- 20 Un film support est fabriqué à l'aide d'un équipement de coextrusion trois couches, par coextrusion « cast » ou soufflage (blown), dans les conditions normales connues de l'homme du métier. On introduit dans l'extrudeuse n°1 un polyéthylène radicalaire de densité 0,924 et d'indice de fluidité 0,7 ; dans l'extrudeuse n°2 un mélange 90/10 en poids de polyéthylène radicalaire de densité 0,924 et d'indice de fluidité 0,7 et de polyéthylène linéaire (co-monomère : butène) de densité 0,925 et
25 d'indice de fluidité 0,7 ; et dans l'extrudeuse n°3 un polyéthylène radicalaire de densité 0,924 et d'indice de fluidité 0,7. Un agent colorant (TiO₂) est incorporé pour donner un aspect blanc et mat au film. Un agent d'aide à l'extrusion est utilisé pour faciliter l'extrusion. Un agent anti-bloquant ainsi qu'un agent absorbeur UV sont également utilisés. Ce film présente une épaisseur de 55 microns. La surface destinée à être en
30 contact avec la couche adhésive est ensuite traitée Corona.

 La composition adhésive est enduite sur le film support dans les conditions normales connues de l'homme du métier, de manière à obtenir un dépôt sec de 20 g/m², équivalent à une épaisseur de 20 microns, puis séchée à 85°C pendant 5 secondes.

- 35 Ce film, appliqué manuellement sur une plaque automobile prélaquée de type polyuréthane, présente, une heure après avoir été appliqué, un niveau adhésif mesuré par une force de décollement (pelage 180°, vitesse de pelage = 300 mm/min, mesuré

à température ambiante) d'environ 200 cN/cm. Après un test de type QUV pendant 300 heures (cycle 4 heures à 40°C et 100% d'humidité, puis 4 heures sous rayonnement UV), le niveau adhésif est d'environ 300 cN/cm et la laque automobile présente peu de marques ou de résidus d'adhésif après déprotection.

5

Exemple 2

Une composition adhésive est préparée en mélangeant 100 parties en poids de dispersion acrylique (Acronal® DS3559) et 3 parties en poids de réticulant isocyanate (Desmodur® DA-L (Bayer)), de sorte à obtenir un extrait sec de 50% pour la composition. Le réticulant isocyanate est introduit dans la dispersion sous forme de prémélange à 50% dans l'acétate d'éthyle. Un agent anti-vieillessement (Tinuvin® 770) est incorporé au mélange à hauteur de 0,5 partie en poids.

Un film support est fabriqué à l'aide d'un équipement de co-extrusion trois couches, par co-extrusion « cast » ou soufflage (blown), dans les conditions normales connues de l'homme du métier. On introduit dans l'extrudeuse n°1 un polyéthylène radicalaire de densité 0,924 et d'indice de fluidité 0,7 ; dans l'extrudeuse n°2 un mélange 90/10 en poids de polyéthylène radicalaire de densité 0,924 et d'indice de fluidité 0,7 et de polyéthylène linéaire (co-monomère : butène) de densité 0,925 et d'indice de fluidité 0,7 ; et dans l'extrudeuse n°3 un polyéthylène radicalaire de densité 0,924 et d'indice de fluidité 0,7. Un agent colorant (TiO₂) est incorporé pour donner un aspect blanc et mat au film. Un agent d'aide à l'extrusion est utilisé pour faciliter l'extrusion. Un agent anti-bloquant ainsi qu'un agent absorbeur UV sont également utilisés. Ce film présente une épaisseur de 45 microns. La surface destinée à être en contact avec la couche adhésive est ensuite traitée Corona.

La composition adhésive est enduite sur le film support dans les conditions normales connues de l'homme du métier, de manière à obtenir un dépôt sec de 20 g/m², équivalent à une épaisseur de 20 microns, puis séchée à 85°C pendant 5 secondes.

Ce film, appliqué manuellement sur une plaque automobile prélaquée de type polyuréthane, présente, une heure après avoir été appliqué, un niveau adhésif, mesuré par une force de décollement (pelage 180°, vitesse de pelage = 300 mm/min, mesuré à température ambiante) d'environ 210 cN/cm. Après un test de type QUV pendant 300 heures (cycle 4 heures à 40°C et 100% d'humidité, puis 4 heures sous rayonnement UV), le niveau adhésif est d'environ 310 cN/cm et la laque automobile présente peu de marques ou de résidus d'adhésif après déprotection.

Exemple 3

Une composition adhésive est préparée en mélangeant 100 parties en poids de dispersion acrylique (Acronal® DS3559), 1 partie en poids de réticulant isocyanate (Desmodur® DA-L (Bayer)) et 0,15 partie en poids de réticulant aziridine (Neocryl CX100), de sorte à obtenir un extrait sec de 50% pour la composition. Le réticulant isocyanate est introduit dans la dispersion sous forme de prémélange à 50% dans l'acétate d'éthyle. Le réticulant aziridine est introduit dans la dispersion sous forme de prémélange à 50% dans l'acétate de méthoxypropanol. Un agent anti-vieillessement (Tinuvin® 770) est incorporé au mélange à hauteur de 0,5 partie en poids.

Un film support est fabriqué à l'aide d'un équipement de co-extrusion trois couches, par co-extrusion « cast » ou soufflage (blown), dans les conditions normales connues de l'homme du métier. On introduit dans l'extrudeuse n°1 un polyéthylène radicalaire de densité 0,924 et d'indice de fluidité 0,7 ; dans l'extrudeuse n°2 un mélange 90/10 en poids de polyéthylène radicalaire de densité 0,924 et d'indice de fluidité 0,7 et de polyéthylène linéaire (co-monomère : butène) de densité 0,925 et d'indice de fluidité 0,7 ; et dans l'extrudeuse n°3 un polyéthylène radicalaire de densité 0,924 et d'indice de fluidité 0,7. Un agent colorant (TiO₂) est incorporé pour donner un aspect blanc et mat au film. Un agent d'aide à l'extrusion est utilisé pour faciliter l'extrusion. Un agent anti-bloquant ainsi qu'un agent absorbeur UV sont également utilisés. Ce film présente une épaisseur de 45 microns. La surface destinée à être en contact avec la couche adhésive est ensuite traitée Corona.

La composition adhésive est enduite sur le film support dans les conditions normales connues de l'homme du métier, de manière à obtenir un dépôt sec de 20 g/m², équivalent à une épaisseur de 20 microns, puis séchée à 85°C pendant 5 secondes.

Ce film, appliqué manuellement sur une plaque automobile prélaquée de type polyuréthane, présente, une heure après avoir été appliqué, un niveau adhésif, mesuré par une force de décollement (pelage 180°, vitesse de pelage = 300 mm/min, mesuré à température ambiante) d'environ 210 cN/cm. Après un test de type QUV pendant 300 heures (cycle 4 heures à 40°C et 100% d'humidité, puis 4 heures sous rayonnement UV), le niveau adhésif est d'environ 310 cN/cm et la laque automobile présente peu de marques ou de résidus d'adhésif après déprotection.

Exemple 4

Une composition adhésive est préparée en mélangeant 100 parties en poids de dispersion acrylique (Acronal® A240) et 3 parties en poids de réticulant isocyanate (Desmodur® DA-L), de sorte à obtenir un extrait sec de 50% pour la composition. Le

réticulant isocyanate est introduit dans la dispersion sous forme de prémélange à 50% dans l'acétate d'éthyle. Un agent anti-vieillessement (Irganox ® 5057) est incorporé au mélange à hauteur de 0,5 partie en poids.

Un film support est fabriqué à l'aide d'un équipement de co-extrusion trois
5 couches, par co-extrusion « cast » ou soufflage (blown), dans les conditions normales connues de l'homme du métier. On introduit dans l'extrudeuse n°1 un polyéthylène radicalaire de densité 0,924 et d'indice de fluidité 0,7 ; dans l'extrudeuse n°2 un mélange 90/10 en poids de polyéthylène radicalaire de densité 0,924 et d'indice de fluidité 0,7 et de polyéthylène linéaire (co-monomère : butène) de densité 0,925 et
10 d'indice de fluidité 0,7 ; et dans l'extrudeuse n°3 un mélange 60/40 en poids de polyéthylène radicalaire de densité 0,924 et d'indice de fluidité 0,7, et de copolymère éthylène - acétate de vinyle (93/7) d'indice de fluidité 2,5, la couche issue de ce dernier mélange étant destinée à être la couche enduite. Un agent colorant (TiO₂) est incorporé pour donner un aspect blanc et mat au film. Un agent d'aide à l'extrusion est
15 utilisé pour faciliter l'extrusion. Un agent anti-bloquant ainsi qu'un agent absorbeur UV sont également utilisés. Ce film présente une épaisseur de 40 microns. La surface destinée à être en contact avec la couche adhésive est ensuite traitée Corona.

La composition adhésive est enduite sur le film support dans les conditions normales connues de l'homme du métier, de manière à obtenir un dépôt sec de
20 15 g/m², équivalent à une épaisseur de 15 microns, puis séchée à 85°C pendant 5 secondes.

Ce film, appliqué manuellement sur une plaque automobile prélaquée de type polyuréthane, présente, une heure après avoir été appliqué, un niveau adhésif, mesuré par une force de décollement (pelage 180°, vitesse de pelage = 300 mm/min, mesuré
25 à température ambiante) d'environ 210 cN/cm. Après un test en température et atmosphère humide pendant 14 jours (cycle 6 heures à 23°C et 100% d'humidité, puis 6 heures à 40°C et 100% d'humidité), la laque automobile présente peu de marques ou de résidus d'adhésif après déprotection.

30 Exemple 5

Une composition adhésive est préparée en mélangeant 100 parties en poids de dispersion acrylique (Acronal® DS3559), 30 parties en poids d'Acronal® LA449S, 0,25 partie en poids de réticulant aziridine (Neocryl CX100), de sorte à obtenir un extrait sec de 50% pour la composition. Le réticulant isocyanate est introduit dans la
35 dispersion sous forme de prémélange à 50% dans l'acétate d'éthyle. Le réticulant aziridine est introduit dans la dispersion sous forme de prémélange à 50% dans

l'acétate de méthoxypropanol. Un agent anti-vieillessement (Irganox ® 5057) est incorporé au mélange à hauteur de 0,5 partie en poids.

Un film support est fabriqué à l'aide d'un équipement de co-extrusion trois couches, par co-extrusion « cast » ou soufflage (blown), dans les conditions normales connues de l'homme du métier. On introduit dans l'extrudeuse n°1 un polyéthylène radicalaire de densité 0,924 et d'indice de fluidité 0,7 ; dans l'extrudeuse n°2 un mélange 90/10 en poids de polyéthylène radicalaire de densité 0,924 et d'indice de fluidité 0,7 et de polyéthylène linéaire (co-monomère : butène) de densité 0,925 et d'indice de fluidité 0,7 ; et dans l'extrudeuse n°3 un mélange 60/40 en poids de polyéthylène radicalaire de densité 0,924 et d'indice de fluidité 0,7, et de copolymère éthylène - acétate de vinyle (93/7) d'indice de fluidité 2,5, la couche issue de ce dernier mélange étant destinée à être la couche enduite. Un agent colorant (TiO₂) est incorporé pour donner un aspect blanc et mat au film. Un agent d'aide à l'extrusion est utilisé pour faciliter l'extrusion. Un agent anti-bloquant ainsi qu'un agent absorbeur UV sont également utilisés. Ce film présente une épaisseur de 40 microns. La surface destinée à être en contact avec la couche adhésive est ensuite traitée Corona.

La composition adhésive est enduite sur le film support dans les conditions normales connues de l'homme du métier, de manière à obtenir un dépôt sec de 20 g/m², équivalent à une épaisseur de 20 microns, puis séchée à 85°C pendant 5 secondes.

Ce film, appliqué manuellement sur une plaque automobile prélaquée de type polyuréthane, présente, une heure après avoir été appliqué, un niveau adhésif, mesuré par une force de décollement (pelage 180°, vitesse de pelage = 300 mm/min, mesuré à température ambiante) d'environ 150 cN/cm. Après un test en température et atmosphère humide pendant 14 jours (cycle 6 heures à 23°C et 100% d'humidité, puis 6 heures à 40°C et 100% d'humidité), la laque automobile présente peu de marques ou de résidus d'adhésif après déprotection.

Exemple 6

Une composition adhésive est préparée en mélangeant 100 parties en poids de dispersion acrylique (Acronal® DS3559) et 0,25 partie en poids de réticulant aziridine (Neocryl CX100®), de sorte à obtenir un extrait sec de 50% pour la composition. Le réticulant aziridine est introduit dans la dispersion sous forme de prémélange à 50% dans l'acétate de méthoxypropanol. Un agent anti-vieillessement, constitué d'un mélange de 0,5 partie en poids de Tinuvin® 765 et 0,5 partie en poids d'Irganox® 5057 est également incorporé au mélange.

Un film support est fabriqué à l'aide d'un équipement de coextrusion trois couches, par coextrusion « cast » ou soufflage (blown), dans les conditions normales connues de l'homme du métier. On introduit dans l'extrudeuse n°1 un polyéthylène radicalaire de densité 0,924 et d'indice de fluidité 0,7 ; dans l'extrudeuse n°2 un
5 mélange 90/10 en poids de polyéthylène radicalaire de densité 0,924 et d'indice de fluidité 0,7 et de polyéthylène linéaire (co-monomère : butène) de densité 0,925 et d'indice de fluidité 0,7 ; et dans l'extrudeuse n°3 un polyéthylène radicalaire de densité 0,924 et d'indice de fluidité 0,7. Un agent colorant (TiO_2) est incorporé pour donner un aspect blanc et mat au film. Un agent d'aide à l'extrusion est utilisé pour faciliter
10 l'extrusion. Un agent anti-bloquant ainsi qu'un agent absorbeur UV sont également utilisés. Ce film présente une épaisseur de 45 microns. La surface destinée à être en contact avec la couche adhésive est ensuite traitée Corona.

La composition adhésive est enduite sur le film support dans les conditions normales connues de l'homme du métier, de manière à obtenir un dépôt sec de
15 20 g/m², équivalent à une épaisseur de 20 microns, puis séchée à 85°C pendant 5 secondes.

Lorsque ce film est appliqué manuellement sur une plaque automobile dont la couche d'extrême surface est issue d'un mélange de deux composés, le deuxième composé étant de type isocyanate, son niveau adhésif, une heure après avoir été
20 appliqué, tel que mesuré par une force de décollement (pelage 180°, vitesse de pelage = 300 mm/min, mesuré à température ambiante), est d'environ 240 cN/cm. Après un test en température et atmosphère humide pendant 14 jours (cycle 6 heures à 23°C et 100% d'humidité, puis 6 heures à 40°C et 100% d'humidité), la laque automobile présente peu de marques ou de résidus d'adhésif après déprotection. De façon plus
25 précise, les marques observables ont des dimensions caractéristiques L et H (figure 2) mesurables par profilométrie, et respectivement égales à 0,24 mm et 0.14 µm. Ces dimensions rendent les marques difficilement visibles pour un observateur qui regarde la laque à une distance d'environ 30 cm.

REVENDEICATIONS

1. Film adhésif sensible à la pression adapté à la protection des carrosseries automobiles, caractérisé en ce qu'il est obtenu par enduction sur une couche support
5 d'un mélange contenant :
 - 100 parties en poids d'une dispersion acrylique aqueuse obtenue par polymérisation en émulsion d'un mélange de monomères comprenant 40 à 70% en poids d'acrylate de 2-éthylhexyle, 20 à 40% en poids d'acrylate d'éthyle, 5 à 15% en poids d'acétate de vinyle, 0 à 8% en poids de styrène et 2 à 5% en poids de monomère(s)
10 porteur(s) d'au moins un groupe carboxylique ;
 - 0,05 à 30 parties en poids, de préférence 0,1 à 15,5 parties en poids, d'un système réticulant incorporable en phase aqueuse ; et
 - 0 à 5 parties en poids d'un ou plusieurs agent(s) anti- vieillissement.
2. Film adhésif selon la revendication 1, dans lequel le monomère porteur d'au
15 moins un groupe carboxylique est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'acide fumarique, l'acide maléique et les dérivés de ces acides.
3. Film adhésif selon l'une des revendications 1 à 2, dans lequel la taille moyenne des particules de la dispersion acrylique aqueuse est inférieure à 500 nm, de
20 préférence inférieure à 200 nm.
4. Film adhésif selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le système réticulant précité est constitué d'un ou plusieurs agent(s) réticulant(s) choisi(s) parmi les réticulants de type isocyanate aliphatique ou alicyclique, les réticulants de type aziridine, les réticulants de type carbodiimide et les réticulants de type époxy.
- 25 5. Film adhésif selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le système réticulant précité est constitué :
 - soit d'un isocyanate utilisé en une quantité de 0,5 à 30 parties en poids, de préférence de 1 à 15 parties en poids ;
 - soit d'une aziridine utilisée en une quantité de 0,05 à 3 parties en poids, de
30 préférence de 0,1 à 1,5 parties en poids ;
 - soit d'un carbodiimide utilisé en une quantité de 0,1 à 30 parties en poids, de préférence de 0,1 à 15 parties en poids ;
 - soit d'un époxy utilisé en une quantité de 0,1 à 6 parties en poids, de préférence de 0,2 à 3 parties en poids ;
 - 35 -soit d'un mélange d'une aziridine utilisée en une quantité de 0,05 à 0,5 partie en poids et d'un isocyanate utilisé en une quantité de 1 à 15 parties en poids.

6. Film adhésif selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel la couche support est monocouche ou multicouches, de préférence tricouches.
7. Film adhésif selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel la couche support comprend un polyéthylène radicalaire ; un copolymère d'éthylène et d'un monomère oléfinique en C₃-C₈; un polypropylène ; un copolymère d'éthylène et de propylène ou un mélange de ces composés.
8. Film adhésif selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel la couche support comprend en outre une ou plusieurs polyoléfine(s) destinée(s) à augmenter l'accrochage de la couche adhésive et de la couche support choisie(s) notamment parmi les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, et les copolymères d'éthylène et de dérivé acrylique.
9. Utilisation d'un film adhésif tel que défini dans l'une des revendications 1 à 8 pour la protection des carrosseries automobiles.
10. Procédé de fabrication d'un film adhésif sensible à la pression adapté à la protection des carrosseries automobiles, caractérisée en ce qu'il comprend l'enduction sur une couche support d'un mélange contenant :
- 100 parties en poids d'une dispersion acrylique aqueuse obtenue par polymérisation en émulsion à partir d'un mélange de monomères comprenant 40 à 70% en poids d'acrylate de 2-éthylhexyle, 20 à 40% en poids d'acrylate d'éthyle, 5 à 15% en poids d'acétate de vinyle, 0 à 8% en poids de styrène et 2 à 5% en poids de monomère(s) porteur(s) d'au moins un groupe carboxylique, et
 - 0,05 à 30 parties en poids, de préférence 0,1 à 15,5 parties en poids, d'un système réticulant incorporable en phase aqueuse ; et
 - 0 à 5 parties en poids d'un ou plusieurs agent(s) anti- vieillissement
11. Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que l'étape de séchage au cours du procédé d'enduction est réalisée à une température comprise entre 50 et 95 °C pendant une durée comprise entre 1 et 30 secondes.

1/1

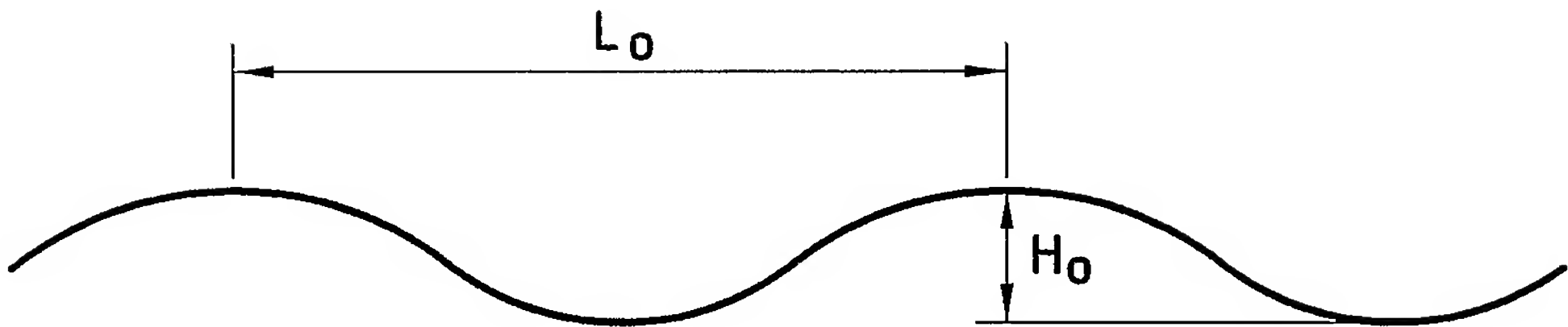


FIG.1

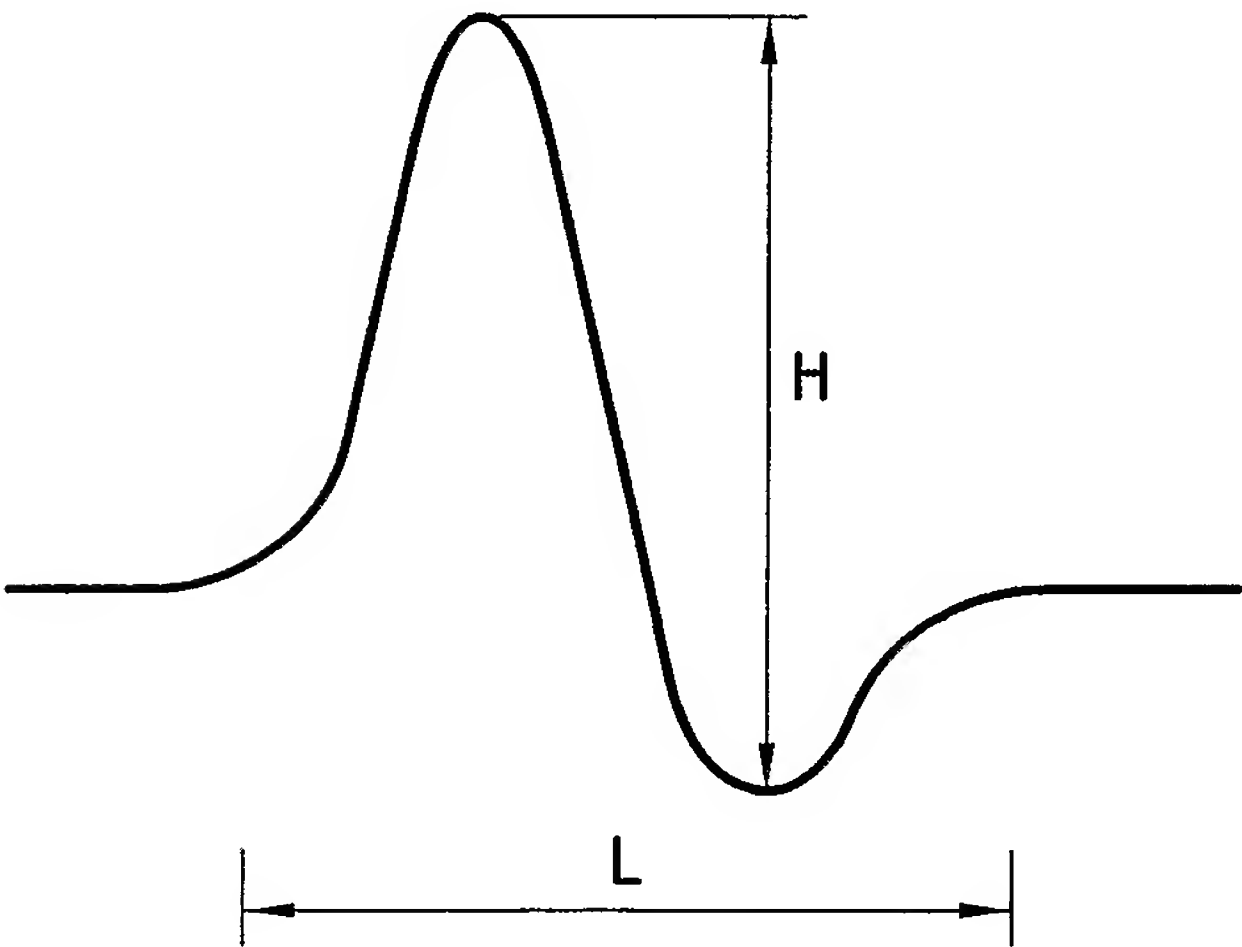


FIG.2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/000606

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F220/02 B32B27/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 101 41 502 A (TESA AG) 12 June 2003 (2003-06-12) paragraph '0067!	1-7
A	WO 98/23656 A (FRICKE HANS JOACHIM ; SCHUMACHER KARL HEINZ (DE); BASF AG (DE); BARWIC) 4 June 1998 (1998-06-04) the whole document	1-11
A	FR 2 388 868 A (ICI LTD) 24 November 1978 (1978-11-24) the whole document	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 June 2005

Date of mailing of the international search report

05/07/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rouault, Y

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR2005/000606

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10141502 A	12-06-2003	DE 10141502 A1 EP 1288271 A1 JP 2003129016 A US 2003072906 A1	12-06-2003 05-03-2003 08-05-2003 17-04-2003
WO 9823656 A	04-06-1998	DE 19649383 A1 AU 5483398 A DE 59707116 D1 WO 9823656 A1 EP 0941259 A1 JP 2001504881 T KR 2000057290 A US 6376094 B1	04-06-1998 22-06-1998 29-05-2002 04-06-1998 15-09-1999 10-04-2001 15-09-2000 23-04-2002
FR 2388868 A	24-11-1978	GB 1588976 A GB 1588977 A GB 1588978 A AU 519471 B2 AU 3503078 A AU 515789 B2 AU 3503378 A BE 866210 A1 BE 866211 A1 CA 1126103 A1 CA 1113623 A1 DE 2818093 A1 DE 2818095 A1 ES 469125 A1 ES 469128 A1 ES 476888 A1 FR 2388868 A1 FR 2388865 A1 IT 1158689 B IT 1158691 B JP 53133234 A JP 1056106 B JP 53133233 A MY 23582 A NL 7804339 A NL 7804394 A NZ 186924 A NZ 186955 A SE 438452 B SE 7804653 A SE 438319 B SE 7804654 A US 4180489 A ZA 7802053 A ZA 7802054 A AR 218911 A1 AT 385046 B AT 296578 A AU 515845 B2 AU 3502678 A BE 866209 A1 CA 1225551 A1 CS 209893 B2 DE 2818100 A1	07-05-1981 07-05-1981 07-05-1981 03-12-1981 18-10-1979 30-04-1981 18-10-1979 20-10-1978 20-10-1978 22-06-1982 01-12-1981 09-11-1978 09-11-1978 16-09-1979 16-09-1979 16-07-1979 24-11-1978 24-11-1978 25-02-1987 25-02-1987 20-11-1978 28-11-1989 20-11-1978 31-12-1982 27-10-1978 27-10-1978 08-10-1980 08-10-1980 22-04-1985 26-10-1978 15-04-1985 26-10-1978 25-12-1979 28-11-1979 28-11-1979 15-07-1980 10-02-1988 15-07-1987 07-05-1981 18-10-1979 20-10-1978 18-08-1987 31-12-1981 09-11-1978

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/000606

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2388868	A	ES 469126 A1	16-09-1979
		FR 2388869 A1	24-11-1978
		IT 1158692 B	25-02-1987
		JP 1605059 C	13-05-1991
		JP 53133236 A	20-11-1978
		JP 61026594 B	21-06-1986
<hr/>			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De...le Internationale No

PCT/FR2005/000606

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08F220/02 B32B27/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08F B32B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 101 41 502 A (TESA AG) 12 juin 2003 (2003-06-12) alinéa '0067!	1-7
A	----- WO 98/23656 A (FRICKE HANS JOACHIM ; SCHUMACHER KARL HEINZ (DE); BASF AG (DE); BARWIC) 4 juin 1998 (1998-06-04) le document en entier	1-11
A	----- FR 2 388 868 A (ICI LTD) 24 novembre 1978 (1978-11-24) le document en entier	1-11

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 juin 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05/07/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rouault, Y

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Deposition Internationale No

PCT/FR2005/000606

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 10141502	A	12-06-2003	DE 10141502 A1	12-06-2003
			EP 1288271 A1	05-03-2003
			JP 2003129016 A	08-05-2003
			US 2003072906 A1	17-04-2003
WO 9823656	A	04-06-1998	DE 19649383 A1	04-06-1998
			AU 5483398 A	22-06-1998
			DE 59707116 D1	29-05-2002
			WO 9823656 A1	04-06-1998
			EP 0941259 A1	15-09-1999
			JP 2001504881 T	10-04-2001
			KR 2000057290 A	15-09-2000
			US 6376094 B1	23-04-2002
FR 2388868	A	24-11-1978	GB 1588976 A	07-05-1981
			GB 1588977 A	07-05-1981
			GB 1588978 A	07-05-1981
			AU 519471 B2	03-12-1981
			AU 3503078 A	18-10-1979
			AU 515789 B2	30-04-1981
			AU 3503378 A	18-10-1979
			BE 866210 A1	20-10-1978
			BE 866211 A1	20-10-1978
			CA 1126103 A1	22-06-1982
			CA 1113623 A1	01-12-1981
			DE 2818093 A1	09-11-1978
			DE 2818095 A1	09-11-1978
			ES 469125 A1	16-09-1979
			ES 469128 A1	16-09-1979
			ES 476888 A1	16-07-1979
			FR 2388868 A1	24-11-1978
			FR 2388865 A1	24-11-1978
			IT 1158689 B	25-02-1987
			IT 1158691 B	25-02-1987
			JP 53133234 A	20-11-1978
			JP 1056106 B	28-11-1989
			JP 53133233 A	20-11-1978
			MY 23582 A	31-12-1982
			NL 7804339 A	27-10-1978
			NL 7804394 A	27-10-1978
			NZ 186924 A	08-10-1980
			NZ 186955 A	08-10-1980
			SE 438452 B	22-04-1985
			SE 7804653 A	26-10-1978
			SE 438319 B	15-04-1985
			SE 7804654 A	26-10-1978
			US 4180489 A	25-12-1979
			ZA 7802053 A	28-11-1979
			ZA 7802054 A	28-11-1979
			AR 218911 A1	15-07-1980
			AT 385046 B	10-02-1988
			AT 296578 A	15-07-1987
			AU 515845 B2	07-05-1981
			AU 3502678 A	18-10-1979
			BE 866209 A1	20-10-1978
			CA 1225551 A1	18-08-1987
			CS 209893 B2	31-12-1981
			DE 2818100 A1	09-11-1978

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

D...nde Internationale No

PCT/FR2005/000606

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2388868	A	ES 469126 A1	16-09-1979
		FR 2388869 A1	24-11-1978
		IT 1158692 B	25-02-1987
		JP 1605059 C	13-05-1991
		JP 53133236 A	20-11-1978
		JP 61026594 B	21-06-1986